

Rank(R)  
R 1 OF 1Database  
WPIL  
Mode  
Page

XRAM Acc No: C87-021974

XRPX Acc No: N87-040050

Coloured steel plate with excellent high temp. corrosion resistance is obtd. by coating plate steel with soln. contg. monomers or oligomer(s) of di- or tri-alkoxy silane

Index Terms: COLOUR STEEL PLATE HIGH TEMPERATURE CORROSION RESISTANCE;  
OBTAIN COATING PLATE STEEL SOLUTION CONTAIN MONOMER OLIGOMER DI TRI  
ALKOXY SILANE

Patent Assignee: (SUMQ ) SUMITOMO METAL IND KK; (NSMO ) NISSAN MOTOR KK

Number of Patents: 001

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week	
JP 62007538	A	870114	8708	(Basic)

Priority Data (CC No Date): JP 85146164 (850703)

Abstract (Basic): JP 62007538

Steel plate is obtd. by coating soln. (A) on to the plated surface of a steel plate and baking and curing. (A) consists of at least one monomer or oligomer of di- or tri-alkoxysilane having alkyl gp. which contains organic functional radical. Use of steel plate in a car gas-exhaust system is also claimed. The steel plate is selected according to the level of corrosion resistance required, e.g. Zn-galvanised plate, Zn-alloy-plated plate, Al-plated plate, plate, etc. Silane cpd. is vinyl-ethoxy-silane, gamma-aminopropethoxysilane, etc. Coating soln. is prepd. by dissolving silane cpd. in solvent such as water, isopropyl alcohol, etc. Pigment used for colouring is (Cu, Cr, Mn) oxide, (Cu, Cr) oxide for black colour; and (Co, Al, Cr) oxide for blue colour. Amt. is 10-50 vol.% of total solids. Coating is by roller, spraying, bar coating, etc. Thickness is 1-10 microns. Curing is 150-350 deg.C for 30 sec - 60 min.

USE/ADVANTAGE - For car parts. Prod. is superior to conventional chromate-treated plate w.r.t. resistance to corrosion and heat.

Frabricability was improved and a black colour is easily obtd. @ (7pp  
Dwg.No.0/0)@

File Segment: CPI

Derwent Class: A32; H06; M13; P73;

Int Pat Class: B32B-015/08

Manual Codes (CPI/A-N): A04-A; A06-A00E1; A11-B05D; A12-B04C; A12-B04F;  
A12-T05; M14-C; M14-K

Plasdoc Key Serials: 0004 0202 0069 0090 0099 0114 0132 0231 1052 1053 1304  
1306 1971 2020 2073 2093 2096 2116 2148 2152 2172 2198 2208 2318 2321  
2423 2424 2427 2432 2439 2493 3240 2600 2607 2654 2708 2728 3293 3300  
2829

Polymer Fragment Codes (AM):

\*101\* 014 034 038 04- 05- 06- 07& 07- 10- 116 15- 18& 19- 20- 229 231  
305 316 331 334 344 346 347 355 359 364 365 38- 395 398 42& 431 433 434  
438 47& 473 477 52& 53& 541 545 55- 57& 575 596 61- 656 672 679 688 720

Chemical Fragment Codes (M0):

\*99\*

Derwent Registry Numbers: 0271-U; 1544-U; 1549-U; 1549-U; 1740-U; 1927-U;

(C)1997 DERWENT INFO LTD ALL RTS. RESERV.



1933-U; 1933-U; 1936-U

(C) 1997 DERWENT INFO LTD ALL RTS. RESERV.



⑫ 公開特許公報(A)

昭62-7538

⑨ Int.Cl.<sup>4</sup>  
B 32 B 15/08

識別記号 庁内整理番号  
2121-4F

⑬ 公開 昭和62年(1987)1月14日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 耐高温腐食性に優れた着色銅板

⑮ 特 願 昭60-146164

⑯ 出 願 昭60(1985)7月3日

⑰ 発 明 者 塩 田 俊 明 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術研究所内  
⑱ 発 明 者 松 尾 左 千 夫 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術研究所内  
⑲ 発 明 者 西 原 實 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術研究所内  
⑳ 発 明 者 山 本 祥 三 横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内  
㉑ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地  
㉒ 出 願 人 日産自動車株式会社 横浜市神奈川区宝町2番地  
㉓ 代 理 人 弁理士 広瀬 章一

明 細 書

1. 発明の名称

耐高温腐食性に優れた着色銅板

2. 特許請求の範囲

(1) めっき銅板のめっき表面上に、有機官能基含有アルキル基を有するジもしくはトリアルコキシシランのモノマーもしくはオリゴマーの1種もしくは2種以上と有色耐熱顔料とを含有する塗布液を塗布し、焼付け硬化させて得た皮膜を備えてなる、シロキサン結合を骨格とする有色皮膜を有する耐高温腐食性に優れた着色銅板。

(2) めっき銅板が自動車用排気系部品用銅板である特許請求の範囲第1項記載の耐高温腐食性に優れた着色銅板。

(3) めっき銅板のめっき表面上に、有機官能基含有アルキル基を有するジもしくはトリアルコキシシランのモノマーもしくはオリゴマーの1種もしくは2種以上と有色耐熱顔料とを含有する塗布液を塗布し、焼付け硬化させて得た有色皮膜と、有機官能基含有アルキル基を有するジもしくはトリ

アルコキシシランのモノマーもしくはオリゴマーの1種もしくは2種以上を含有し、顔料を実質的に含まない塗布液を塗布し、焼付け硬化させて得た皮膜とを備えてなる、シロキサン結合を骨格とする有色皮膜を有する耐高温腐食性に優れた着色銅板。

(4) めっき銅板が自動車用排気系部品用銅板である特許請求の範囲第3項記載の耐高温腐食性に優れた着色銅板。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、自動車用排気系部品などの耐高温腐食性が要求される部位に使用するのに好適な着色銅板に関する。

(従来の技術と問題点)

従来の耐高温腐食性めっき銅板としては、たとえばアルミニウム系または亜鉛系めっき銅板にクロメート処理を施したものが一般的であった。しかし、このような従来の耐高温腐食性めっき銅板にあっては、いずれも卑な金属であるアルミニウ

ムまたは亜鉛がめっきされており、しかも後処理として形成されたクロメート皮膜が耐食性および耐熱性ともに十分ではないため、高温腐食環境下においては比較的早期に白錆が発生するという問題点があった。

また、従来のめっき鋼板はクロメート処理後もアルミニウムまたは亜鉛の金属光沢を有しているが、これを自動車の排気系部品、たとえばマフラーの外板に使用した場合、特に夜間走行においてマフラーの反射光のために後続車両の運転者の運転に支障をきたすという問題点もあった。

さらに排気系部品としては、外觀品質の点からも、他の床下部材と同様に黒色化が強く要望されているという事情がある。

上記の2つ問題点、すなわち、めっき鋼板の早期白錆発生防止および排気系部品の黒色化について、これを同時に解決する手段として、めっき鋼板上に後処理として黒色の耐熱塗料を塗布することが考えられるが、コストが飛躍的に高くなるため現実的ではない。

る、シロキサン結合を骨格とする2層構造の有色皮膜を有する耐高温腐食性に優れた着色鋼板にも関する。

#### (作用)

以下、この発明について詳述する。

本発明で素材として用いるめっき鋼板は、耐高温腐食性めっき鋼板に通常利用されるもの、たとえば亜鉛めっき鋼板、亜鉛-鉄、亜鉛-ニッケル、亜鉛-アルミニウムなどの亜鉛合金めっき鋼板、アルミニウムめっき鋼板、あるいはこれらのめっきを多層とした複合めっき鋼板などが挙げられ、要求される耐食性の水準に応じて適宜選択される。

本発明によると、このめっき鋼板にシロキサン結合を骨格とする1層または2層構造の有色皮膜が形成されるが、その前に所望によりめっき表面をクロメート処理してもよい。クロメート処理は通常の反応型もしくは塗布型のクロメート処理により実施できる。また、脱脂などの慣用の表面精浄化処理も適宜採用できる。

上記の有色皮膜形成に用いる、有機官能基含有

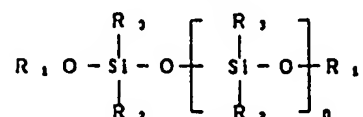
(問題点を解決するための手段)

この発明は、前述した従来の問題点に着目してなされたものであって、めっき鋼板の表面にシロキサン結合を骨格とする有色皮膜を形成することにより上記問題点を同時に解決することを目的としている。

ここに、本発明は、めっき鋼板の表面に、有機官能基含有アルキル基を有するジもしくはトリアルコキシシランのモノマーもしくはオリゴマーの1種もしくは2種以上と有色耐熱顔料とを含有する塗布液を塗布し、焼付け硬化させて得た皮膜を形成させてなる、シロキサン結合を骨格とする有色皮膜を有する耐高温腐食性に優れた着色鋼板である。

本発明はまた、上記皮膜のほかに、有機官能基含有アルキル基を有するジもしくはトリアルコキシシランのモノマーもしくはオリゴマーの1種もしくは2種以上を含有し、顔料を含まない塗布液を塗布し、焼付け硬化させて得た透明皮膜を上記皮膜の上層または下層皮膜としてさらに備えてな

アルキル基を有するジもしくはトリアルコキシシラン（以下、シラン化合物と言う）のモノマーまたはオリゴマーの構造は次式で表される：



上記式中、

$R_1$ ：メチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基；

$R_2$ ：アルキル基またはアリール基（ジアルコキシシランの場合）、あるいはアルコキシ基、すなわちOR<sub>1</sub>（トリアルコキシシランの場合）；

$R_3$ ：有機官能基含有アルキル基（有機官能基の例、ビニル、アミノ、クロロ、エポキシ、ヒドロキシル、カルボキシル、メタクリロキシなど）；

$n$ ：0（モノマーの場合）、あるいは1以上、通常は6以下の整数（オリゴマーの場合）。

このようなシラン化合物を例示すれば、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メチロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリエトキシシランなどのいわゆるシランカップリング剤が挙げられ、これらは市販品として入手できるものもある。また、これらのシラン化合物と有機樹脂との反応物も含まれる。これらのシラン化合物のモノマーまたはオリゴマーを適当な溶媒、たとえば水あるいはイソプロピルアルコール、ブチルアルコール、キシレンなどの有機溶媒に溶解させて塗布液を調製する。塗布液の固形分濃度は、希望の膜厚、溶液粘度などに応じて調整する。

めっき鋼板の表面上への有色皮膜の形成にあつては、皮膜の着色のために、塗布液に上記シラン化合物のほかには有色耐熱顔料を含有させる。自動

ールコート、スプレー塗装、バーコート、ハケ塗りなどの慣用の塗布手段により実施できる。顔料添加塗布液の塗布量は、焼付硬化後に1~10 $\mu$ mの膜厚の皮膜が得られる範囲内とするのが好ましい。顔料含有皮膜の膜厚が1 $\mu$ m未満であると着色が十分でなく、10 $\mu$ mを超えると加工性が劣化することがある。

塗膜の硬化条件は使用するシラン化合物の種類によっても異なるが、一般に加熱温度が鋼板温度で150~350℃、加熱時間は30秒から60分程度である。この加熱焼付により、シラン化合物のアルコキシ基が熱分解して、OとSiが交互に結合したシロキサン結合が形成され、シロキサン結合を骨格とする有色硬化皮膜が得られる。この焼付が不十分であると、所期の皮膜性能が得られないので、焼付によりアルコキシ基がほぼ完全に熱分解するように硬化条件を設定する。ただし、加熱温度が高すぎると、本来は皮膜中に残存すべきシラン化合物中の有機官能基が分解する恐れがあるので、一般に400℃以上の高温は避けるべきである。こ

の排気系部品として使用する場合には耐熱顔料は黒色のものが好ましい。用途および耐熱性要求水準に応じて黒色に限らず適当な有色耐熱顔料を使用することができる。黒色耐熱顔料の例としては、(Cu,Cr,Mn)酸化物、(Cu,Cr)酸化物などの混合酸化物系顔料がある。また、その他の有色耐熱顔料としては(Co,Al,Cr)酸化物系顔料(青色顔料)がある。

有色耐熱顔料の添加量は、全固形分に対する容積%で10~50%の範囲内が好ましい。10%未満では十分な着色を得ることが困難となる。一方、顔料の割合が50%を超えると、耐熱性、耐食性、加工性などの皮膜性能の劣化が目立つようになる。顔料の粒度は一般に約1 $\mu$ m以下であるのが好ましい。さらに耐食性を向上させるために防錆顔料も適宜添加することができる。

めっき鋼板のめっき表面上に、上記のような有色耐熱顔料を添加したシラン化合物モノマーもしくはオリゴマー含有塗布液を塗布し、塗膜を焼付けて有色硬化皮膜を得る。この塗布は、浸漬、ロ

の皮膜中の有機官能基の存在は、皮膜の密着性、耐食性、加工性などの性能向上にとって重要である。

かくして形成された有色耐熱顔料を添加したシラン化合物の有色硬化皮膜をめっき表面上に有する本発明の着色鋼板は、すぐれた耐食性と耐熱性を示す。また、有色耐熱顔料の添加量が少ない場合には、塗膜密着性も充分であるので加工性も良好である。ただし、顔料を多量に添加した場合には、加工性が多少劣化する傾向があるので、高度の加工を受ける用途に使用する場合には、後述するような2層構造の皮膜をめっき表面上に形成するのが好ましい。またさらにすぐれた耐食性と耐熱性を得るためにも後述するような2層構造の皮膜が好ましい。

本発明の好適態様によると、上記のようにして形成された有色耐熱顔料含有シラン化合物の硬化皮膜の上に、上記シラン化合物のモノマーもしくはオリゴマーを含有し、顔料を実質的に含まない透明な塗布液をさらに塗布し、加熱して塗膜を焼

付硬化させることにより、めっき表面上に有色下層皮膜と透明上層皮膜とからなる2層構造の硬化皮膜を有する着色鋼板が得られる。この上層皮膜の塗布手段および硬化条件は上述した有色下層皮膜形成の場合と同様でよい。上層皮膜の形成に使用するシラン化合物は、下層皮膜の形成に使用したものと同一とするのが密着性の点で好ましいが、別のシラン化合物も使用できる。

本発明の別の好適態様によると、上述したような透明皮膜を有色耐熱顔料皮膜の下に下層として形成させた2層構造の皮膜を有する着色鋼板も、上記と同様に得られる。

このように、シラン化合物の硬化皮膜を2層構造とすることにより、耐食性および耐熱性が一層向上してさらに優れた耐高温腐食性が確保される。また、下層もしくは上層の一方に添加した有色耐熱顔料の添加量が多い場合には、かかる有色皮膜1層のみでは加工性が十分でないことがあるが、顔料を実質的に含まない透明な皮膜を上層または下層として重ねた2層構造とすることにより、劣

質皮膜のように経年変化することがない上、数百度程度の温度までほとんど変質せず、急激な温度変化に対しても割れなどの現象を示さない。

したがって、本発明による着色鋼板は、優れた耐高温腐食性を示し、また皮膜の可撓性が高いために加工性も良好であり、さらに皮膜中に含有させる顔料により任意の色に着色することができるので、マフラーなどの自動車用排気系部品の製造に特に適している。しかし、本発明の着色鋼板の用途はかかる部品の製造に限られるものではなく、耐高温腐食性が要求されるその他の広範な用途、たとえば石油ストーブなどの暖房器具部品、各種燃焼器材料などにも使用することができる。また、用途によって、本発明の着色鋼板は片面被覆型あるいは両面被覆型のいずれでもよい。

本発明の着色鋼板を使用して自動車マフラーを製造する場合、マフラー内部腐食が問題となる部位(例、マフラーのエンド・プレート)については素材をアルミニウムめっき鋼板またはアルミニウム・亜鉛めっき鋼板(AZ50%以上)とするのが

化した加工の向上を図ることができる。ただし、上記透明皮膜の膜厚が小さすぎると上記向上を得るのが困難となり、また膜厚が大きすぎると加工性が逆に劣化するようになるので、顔料無添加の透明塗布液の塗布量は、これを上層または下層のいずれとして塗布する場合であっても、硬化後に0.5~3.0  $\mu\text{m}$ の皮膜が得られるような範囲内が好ましい。

なお、本発明の目的にとって、「顔料を実質的に含まない透明皮膜」とは、例えば5容量%以下といった少量の顔料を含有する皮膜をも包含するものである。かかる皮膜は実質的に透明であり、顔料を全く含まない塗布液から形成した硬化皮膜の場合と同様の効果が本発明により得られる。

本発明による着色鋼板は、緻密なシロキサン結合の皮膜がめっき表面上に形成されているため、金属の腐食を促す酸素、水、塩素イオン等が鋼板表面と接触するのが防止され、同時に腐食電流が極めて小さくなるので、腐食はほとんど生じない。

また、たとえばエポキシ樹脂のような炭素系有

好ましい。一方、マフラー内部腐食が問題とならない部位(マフラーのアウトター・シェル、遮熱板など)は、アルミニウムめっき鋼板、亜鉛・アルミニウムめっき鋼板(AZ 5%以上)、合金化亜鉛めっき鋼板、亜鉛・ニッケルめっき鋼板などとするのが好ましい。

以下、実施例により、本発明をさらに説明する。

#### 実施例1 (1層皮膜)

幅70×長さ150×厚さ1(mm)の下記A~Fの各種めっき鋼板を脱脂後、下記①~③のシラン化合物(モノマーまたはオリゴマー)と黒色耐熱顔料とを含有する塗布液に浸漬し、温度300℃のオーブン中で5分間焼付けて皮膜を硬化させ、外観黒色の鋼板を得た。

#### 下地めっき鋼板

- |                 |                             |
|-----------------|-----------------------------|
| A: AZめっき鋼板      | (目付量 30 g/m <sup>2</sup> )  |
| B: AZめっき鋼板      | (目付量 60 g/m <sup>2</sup> )  |
| C: Zn-5%AZめっき鋼板 | (目付量 100 g/m <sup>2</sup> ) |
| D: Zn-Niめっき鋼板   | (目付量 20 g/m <sup>2</sup> )  |
| E: 合金化Znめっき鋼板   | (目付量 40 g/m <sup>2</sup> )  |

F : 電気Znめっき鋼板 (厚付量 40 g/m)  
 シラン化合物

(a) :  $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシ  
 ラン (モノマー)

(b) :  $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン  
 (オリゴマー)

(c) :  $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エ  
 チルトリメトキシシラン (モノマー)

塗布液は、上記各シラン化合物の20%イソプロ  
 ピルアルコール溶液に、全固形分に対する容量%  
 で30%の量のCu-Cr-Mn酸化物系黒色耐熱顔料 (日  
 本フェロー社製、商品名: NP-1335-P)を添加混合  
 することにより調製した。各塗布液のめっき鋼板  
 への塗布は、硬化後の皮膜付着量が約4 $\mu$ mにな  
 るようにバーコーターで塗布した。

得られた顔料含有シラン化合物からなる1層構  
 造の硬化皮膜を表面に有するめっき鋼板を、下記  
 (i)~(iv)の各種耐食性試験により評価した。

#### (i) 塩水噴霧試験

JIS Z 2371に規定の方法にしたがって、35℃の

5%NaCl水溶液を35℃に恒温する塩水噴霧試験  
 を480時間行う。

#### (ii) 複合腐食試験

上記塩水噴霧4時間一乾燥(60℃)2時間一湿  
 潤(50℃、相対湿度95%)4時間を1サイクルと  
 する乾湿繰り返し塩水噴霧試験を100サイクル行  
 う。

#### (iii) 耐熱腐食試験

300℃×100時間の加熱後、空冷し、上記塩水  
 噴霧試験を144時間行う。

#### (iv) 熱衝撃腐食試験

300℃×100時間の加熱後、水冷し、上記塩水  
 噴霧試験を144時間行う。

上記の各試験は3枚の試験片について行い、白  
 錆または赤錆発生面積率(%)の平均値を試験結  
 果として次の第1表にまとめて示す。比較のため  
 に、各めっき鋼板をクロメート処理した場合の同  
 様の試験結果も第1表に併せて示す。

第1表

鋼板	表面皮膜	塩水噴霧		複合腐食		耐熱腐食		熱衝撃腐食	
		(白錆)	(付着)	(白錆)	(付着)	(白錆)	(付着)	(白錆)	(付着)
A	クロメート	60	40	100	0	70	0	60	0
	a	25	0	10	0	10	0	20	0
	b	30	0	15	0	10	0	10	0
	c	20	0	15	0	30	0	30	0
B	クロメート	90	0	30	0	20	0	30	0
	a	5	0	0	0	10	0	10	0
	b	15	0	0	0	10	0	10	0
	c	5	0	0	0	10	0	10	0
C	クロメート	100	0	0	100	100	0	100	0
	a	15	0	70	0	25	0	20	0
	b	20	0	60	0	30	0	30	0
	c	20	0	80	5	25	0	30	0
D	クロメート	80	20	0	100	0	100	0	100
	a	40	0	5	0	60	0	55	0
	b	50	0	5	0	50	0	60	0
	c	70	0	10	0	80	0	70	0
E	クロメート	0	100	0	100	90	10	80	20
	a	70	0	0	0	45	0	50	0
	b	60	0	0	0	35	0	30	0
	c	70	0	0	0	50	0	50	0
F	クロメート	0	100	0	100	0	100	0	100
	a	100	0	80	20	80	0	80	0
	b	75	0	80	0	60	0	65	0
	c	100	0	70	30	100	0	100	0

第1表の結果からわかるように、クロメート皮  
 膜の場合には赤錆発生か、赤錆がない場合でも顕  
 著な白錆が認められ、耐食性はどの試験でもよく  
 ない。これに対して、シラン化合物の1層型の有  
 色硬化皮膜をめっき表面上に形成した場合には、  
 シラン化合物の種類を問わず、赤錆発生はほぼ完  
 全に防止され、白錆発生についても抑制効果が認  
 められる。

#### 実施例2 (2層皮膜)

上記実施例1で用いたA~Dの各種めっき鋼板  
 に、実施例1と同様の方法で $\gamma$ -アミノプロピル  
 トリエトキシシラン (オリゴマー) をシラン化合  
 物とする塗布液を使用して顔料含有黒色下層硬化  
 皮膜を形成し、その上に顔料無添加である以外は  
 同じ組成の塗布液を使用して透明の上層硬化皮膜  
 を形成した。すなわち、使用した塗布液は、上記  
 シラン化合物の20%イソプロピルアルコール溶液  
 であり、下層皮膜用の塗布液には全固形分に対す  
 る容量%で30%の量の実施例1で使用したのと同  
 じCu-Cr-Mn酸化物系黒色耐熱顔料を添加混合した。

塗布は下層と上層のいずれもバーコーターにより行い、各塗布液の付着量は、硬化後の皮膜厚みで下層の顔料含有皮膜が約  $4\mu$ 、上層の透明皮膜が約  $1\mu$  となるようにした（2層A）。また下層に透明皮膜（約  $1\mu$ ）、上層に顔料含有皮膜（約  $4\mu$ ）の2層構造の皮膜も同様にして形成した（2層B）。焼付けは、顔料含有層と透明層の両皮膜とも同一条件（300℃×5分間）で行った。

得られた2層構造の皮膜を有する各鋼板はいずれも黒色の外観を呈した。得られた鋼板を実施例1と同様の各種耐食性試験により評価した。結果を、実施例1の結果（クロメート層のみ、有色1層皮膜形成）と併せて次の第2表に示す。なお、第2表には、裸鋼板に実施例1および2と同様にγ-アミノプロピルトリエトキシシランオリゴマーの1層皮膜および2層皮膜を形成した場合の試験結果も示す。

また、第2表の1層構造および2層構造の皮膜（2層A）を有する鋼板B（すなわち、目付量60g/m<sup>2</sup>のAQめっき鋼板）の加工性を180°曲げ試

験により評価した。この曲げ試験は、各種曲げ半径で試験片を180°曲げ加工した後、曲げ部においてテープ剥離試験を行い、剥離面積（%）を測定することにより実施した。試験結果は、 $n$ ： $t$ （ $t$ ：鋼板厚み＝1mm）で表した曲げ半径に対する剥離面積として添付図面にグラフで示す。

第2表

鋼板	表面皮膜	塩水噴霧 (白錆) (赤錆)	硫酸腐食 (白錆) (赤錆)	耐色腐食 (白錆) (赤錆)	耐塩腐食 (白錆) (赤錆)
A	無	60% 40%	100 0	70 0	60 0
	1層	30 0	15 0	10 0	10 0
	2層A	10 0	5 0	10 0	10 0
	2層B	10 0	5 0	0 0	0 0
B	無	90 0	30 0	20 0	30 0
	1層	15 0	0 0	10 0	10 0
	2層A	0 0	0 0	10 0	5 0
	2層B	0 0	0 0	0 0	0 0
C	無	100 0	0 100	100 0	100 0
	1層	20 0	60 0	30 0	30 0
	2層A	10 0	25 0	20 0	20 0
	2層B	10 0	20 0	10 0	10 0
D	無	80 20	0 100	0 100	0 100
	1層	50 0	5 0	50 0	60 0
	2層A	20 0	0 0	40 0	50 0
	2層B	20 0	0 0	20 0	20 0
裸鋼板	無	0 100	0 100	0 100	0 100
	1層	0 40	0 60	0 15	0 15
	2層A	0 15	0 20	0 5	0 8
	2層B	0 20	0 20	0 10	0 5

表面皮膜： 無 = クロメート皮膜のみ  
 1層 = 黒色皮膜  $4\mu$   
 2層 = 黒色皮膜  $4\mu$  + 透明皮膜  $1\mu$   
 (2層A = 下層黒色皮膜 + 上層透明皮膜)  
 (2層B = 下層透明皮膜 + 上層黒色皮膜)  
 シラン化合物 = γ-アミノプロピルトリエトキシシランオリゴマー

第2表から明らかなように、めっき鋼板上にシラン化合物の2層皮膜を形成することによって、赤錆だけでなく、実施例1の1層皮膜の場合に認められた白錆の発生もごく低水準に抑制することができ、耐食性が1層皮膜に比べて向上したことがわかる。2層A、Bの間では、結果に大きな差はないが、下層を透明皮膜とした2層Bの方がやや耐食性がよい傾向が認められる。しかし、素材がめっき鋼板でなく裸鋼板であると、シラン化合物の2層皮膜を表面に形成しても赤錆の発生が見られ、耐食性は不十分である。

また、添付図面のグラフから、鋼板の加工性も2層構造の皮膜（2層A）の方が優れていることがわかる。たとえば、曲げ試験での剥離面積は、曲げ半径  $t$ （ $t = 1$ mm）では1層皮膜が100%であるのに対し、2層皮膜では約40%であり、曲げ半径  $2t$ （ $t = 2$ mm）では1層皮膜が約50%、2層皮膜が約13%である。

（発明の効果）

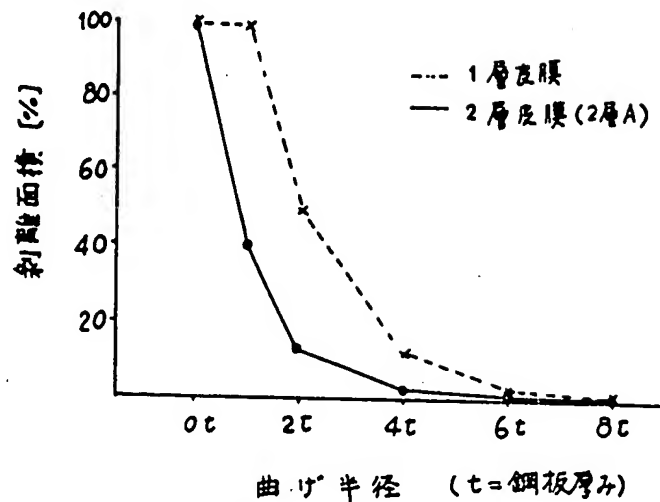
本発明によると、めっき鋼板の表面に特定のシ



ラン化合物と耐熱有色顔料とを含有する塗布液の塗布・焼付によりシロキサン結合を骨格とする有色硬化皮膜を形成することによって、従来のクロメート処理しためっき鋼板に比べて耐食性および耐熱性が大幅に向上し、高温腐食環境においても腐食が効果的に抑制される。さらに、上層あるいは下層としてシラン化合物の透明硬化皮膜を重ねた2層構造の有色皮膜とすることにより、耐食性、耐熱性の向上のほか、加工性も向上させることができる。また、耐熱顔料の混入により任意の色に着色することができるので、たとえば黒色化が要求されている排気系部品の外觀品質も従来のクロメート処理めっき鋼板に比べて著しく向上させることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

添付図面は、180°曲げ試験における曲げ部の剥離面積(%)と曲げ半径( $r$ ＝鋼板厚み)との関係を示すグラフであり、点線は有色1層皮膜の場合、実線はさらに透明層を上重ねた2層皮膜の場合を示す。



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**